

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 JUL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • M / 210502

Réserve à l'INPI		REMISE DES PIÈCES	
DATE		26 JUIN 2003	
LIEU		INPI PARIS F	
N° D'ENREGISTREMENT		03 07750	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		26 JUIN 2003	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI			
Vos références pour ce dossier (facultatif) EC2 2003046 FR		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CARDIN Elise et/ou MULLER René SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN REVETEMENT AVEC PROPRIETES DE RESISTANCE MÉCANIQUE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	"Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace	
	Code postal et ville	92400 COURBEVOIE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 26 JUIN 2003 INPI PARIS F 03 07750	DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		7 INVENTEUR (S)	
Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		CARDIN Elise SAINT-GOBAIN RECHERCHE 422-5/S.006 39, quai Lucien Lefranc 93 13 10 10 AUBERVILLIERS FRANCE 33 1 48 39 59 61 33 1 48 34 66 96 Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Elise CARDIN Pouvoir N°422-5/S.006		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN REVETEMENT AVEC PROPRIETES DE RESISTANCE MECANIQUE

5

La présente invention se rapporte au domaine des substrats transparents revêtus de couches à effet optique et/ou sur le rayonnement énergétique.

Plus particulièrement, l'invention a trait à des empilements comprenant une couche à base de nitrure de silicium à propriété anti-reflet et participant
10 éventuellement à la protection de couches sous-jacentes contre des détériorations consécutives à un traitement thermique et au procédé de transformation du substrat à couches.

On connaît des empilements de couches sur substrat verrier, comprenant une couche fonctionnelle notamment métallique, telle qu'en argent, auxquels une
15 ou des couches à base de nitrure, notamment de nitrure de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux, confèrent une résistance élevée à un traitement thermique de type trempe, bombage ou assemblage d'un vitrage feuilleté. On peut citer les documents EP 718 250, EP 847 965 et EP 995 715 qui décrivent des empilements utilisant une couche fonctionnelle métallique, du type
20 argent, ou le document WO-01/21540 qui décrit des empilements utilisant une couche fonctionnelle à base d'un autre métal ou de nitrure métallique.

Le nitrure de silicium apparaît comme un matériau de choix pour constituer une couche de protection contre les espèces corrosives rencontrées lors d'un traitement thermique, et conserver des propriétés optiques acceptables pour
25 l'empilement après traitement.

Néanmoins, on peut encore rencontrer des défauts lorsque ces empilements sont soumis à une transformation avec traitement thermique en conditions industrielles. Il semblerait que ces défauts seraient dus, dans certains cas, à un défaut d'ordre physique de l'empilement, tel qu'une fissuration qui
30 favoriserait la pénétration des espèces corrosives à l'intérieur de l'empilement de couches : même une fine rayure avant traitement thermique peut se transformer après traitement en un défaut de taille ou d'aspect rédhibitoire du fait du développement de la corrosion pendant le chauffage.

Le défaut de résistance à la rayure du nitrure de silicium, dû en partie, à un coefficient de frottement élevé est connu notamment du document WO-A-00/69784 qui propose d'y remédier en déposant le nitrure de silicium en présence de carbone afin de réaliser un revêtement mêlant nitrure de silicium et carbure de silicium dans une même couche.

Cette solution n'est toutefois pas pleinement satisfaisante dans la mesure où elle modifie les propriétés intrinsèques du matériau et pénalise notamment ses propriétés optiques.

Différents matériaux sont connus pour leur résistance mécanique et employés dans le domaine des substrats revêtus, comme couche supérieure ou couche de couverture avec une fonction de protection mécanique.

Les demandes de brevet EP 183 052 et EP 226 993 divulguent des empilements de couches transparents à faible émissivité, dans lesquels une couche métallique fonctionnelle, en particulier une couche mince d'argent, est disposée entre deux couches antireflet en matériau diélectrique qui sont le produit d'oxydation d'un alliage zinc/étain. Ces couches en diélectrique sont déposées par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique, à l'aide d'un gaz réactif contenant de l'oxygène, à partir d'une cible métallique qui se compose d'un alliage Zn/Sn. La couche d'oxyde mixte renferme une quantité plus ou moins importante de stannate de zinc qui donne à la couche des propriétés particulièrement favorables, tout spécialement en termes de stabilité mécanique et chimique. Cependant la pulvérisation cathodique à partir de cibles en alliage ZnSn pose certaines difficultés techniques.

Selon le document WO-A-00/24686, la pulvérisation est facilitée du fait que la cible contient du zinc, de l'étain et au moins un élément supplémentaire parmi Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb et Ta. On obtient aussi une amélioration considérable des propriétés de couche, notamment la durabilité chimique et mécanique, et la qualité optique. Cette couche composite peut être utilisée en raison de sa durabilité chimique et mécanique notamment en tant que couche de couverture supérieure associée à au moins une couche d'oxyde contiguë sous-jacente ou sur-jacente.

Le document WO-99/05072 décrit un substrat verrier pourvu d'un empilement susceptible de subir un traitement thermique de type bombage et/ou trempe comportant une couche mince à base de nitrure, carbonitrure, oxynitrure

et/ou oxycarbonitride de silicium (ci-après désignée sous le terme de « couche de nitrure de silicium »). Cette couche est surmontée d'une couche protectrice vis-à-vis de la corrosion à haute température par des espèces du type Na_2O chlorures ou sulfures, qui peut être une couche métallique ou d'oxyde métallique sous-stoechiométrique en oxygène destinée à s'oxyder totalement lors du traitement thermique avec des modifications de propriétés optiques importantes, ou bien une couche d'oxyde, oxycarbure et/ou oxynitride métallique qui ne subit pas de transformation lors du traitement thermique sans modification de propriétés optiques. Le métal peut être choisi parmi Nb, Sn, Ta, Ti, Zr avec une préférence pour Nb.

En pratique, seule une couche finale de niobium est décrite et un traitement thermique de bombage et d'assemblage feuilleté s'accompagne d'une augmentation de la transmission lumineuse par oxydation du niobium avec formation d'un composé avec le sodium. Un inconvénient est la forte variation optique due au traitement thermique, ce qui complexifie et allonge les temps nécessaires à la mise au point à l'origine d'augmentation de coûts de revient.

L'invention a pour but de fournir un substrat, en particulier pour vitrage, qui comporte un système de couche comprenant au moins une couche à base de nitrure de silicium et ayant des propriétés de résistance mécanique améliorées.

Selon l'invention, le substrat, notamment verrier, est muni d'un revêtement comprenant au moins une couche à base de nitrure, carbonitride, oxynitride ou oxycarbonitride, de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux surmontée d'une couche de couverture, caractérisé en ce que la couche de couverture est une couche de protection mécanique à base d'oxyde, éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou nitruré.

Il est apparu que l'association d'une couche dure de nitrure de silicium avec une couche supérieure d'oxyde permet d'atteindre une résistance mécanique remarquable, vraisemblablement parce que les propriétés lubrifiantes de l'oxyde limitent la rupture de l'empilement sous-jacent en cas de sollicitation mécanique de la couche. Ceci se traduit par une résistance à la rayure en indentation et abrasion améliorée, ainsi qu'une résistance à la détérioration par cisaillement entre couches.

Les oxydes sont en outre avantageux comme couches entrant dans la constitution d'un vitrage en raison de leur transparence et de leurs propriétés optiques en général qui ne changent pas l'optique du produit verrier.

La couche protectrice d'oxyde comprend avantageusement au moins un élément choisi parmi Ti, Zn, Sn, Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, de préférence parmi Ti, Zn, Sn et Zr.

La couche d'oxyde peut être à base d'un seul oxyde, d'un mélange d'oxydes ou être elle-même constituée de la superposition de plusieurs couches d'oxyde et/ou de mélange d'oxydes.

Parmi les oxydes susceptibles d'entrer dans la composition de la couche de couverture de protection mécanique, on peut citer :

a) un oxyde de titane, éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou éventuellement nitruré, comprenant éventuellement un autre métal tel que l'aluminium (composés de formule $TiM_xO_yN_z$ où x et z peuvent être nuls et y peut être inférieur, égal ou supérieur à 2),

Parmi les oxydes à base de titane, on utilise avantageusement TiO_2 , TiO_x où $1 \leq x \leq 2$, TiO_xN_y où $1 \leq x \leq 2$ et $0,5 \leq y \leq 1$.

Parmi ces composés, l'oxyde de titane nitruré TiO_xN_y s'est révélé supérieur à TiO_2 du point de vue de la résistance à la rayure.

Ces composés peuvent être déposés sur une couche de nitrure de silicium par pulvérisation cathodique à partir de cibles d'oxyde sous-stoechiométrique TiO_x en atmosphère inerte, oxydante et/ou nitrurante, ou à partir de cibles de Ti en atmosphère oxydante et/ou nitrurante.

b) un oxyde contenant au moins du zinc et éventuellement au moins un autre élément, éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou éventuellement nitruré.

Un tel oxyde peut être notamment un oxyde mixte à base de zinc et d'étain ($ZnSnO_x$) ou de zinc et de titane ($ZnTiO_x$) ou de zinc et de zirconium ($ZnZrO_x$), éventuellement dopé, en particulier par Al ou Sb.

Parmi les oxydes mixtes de zinc et d'étain, on préfère les oxydes ternaires comprenant un ou plusieurs éléments d'addition parmi Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, par exemple à raison de 0,5 à 6,5 % en poids tels que décrits dans WO-00/24686. Alors que ces oxydes ont de manière connue
 5 une stabilité mécanique élevée, leur effet de « lubrification » (en fait d'abaissement du coefficient de friction dû à une diminution de la rugosité) sur une couche de nitrure de silicium a été révélé par les inventeurs et mis à profit dans les empilements revendiqués.

De façon générale, des oxydes mixtes à structure de spinelle peuvent être
 10 utilisés avantageusement selon l'invention, tels que ceux du type $Zn_xSn_ySb_zO_r$, $Zn_xSn_yAl_zO_r$, $Zn_xTi_yAl_zO_r$.

c) un oxyde contenant au moins du zirconium, et éventuellement au moins un autre élément, notamment un oxyde mixte à base de Zr, comprenant
 15 éventuellement un autre métal, et éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zn, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou éventuellement nitruré.

20 On peut également utiliser pour constituer la couche de couverture de protection mécanique une superposition de couches des oxydes précités, telle que notamment un ensemble de couches ZnO/TiO_2 , $Zn_xSn_ySb_zO_r/TiO_2$, $Zn_xSn_yAl_zO_r/TiO_2$, $Zn_xZr_yO_z/TiO_2$.

La couche d'oxyde n'a pas besoin d'être très épaisse pour apporter la
 25 résistance à l'abrasion. Ainsi, l'épaisseur de cette couche peut être de l'ordre de 15 nm ou moins, avantageusement de 10 nm ou moins.

La ou les couches de nitrure de silicium peuvent renfermer en outre au moins un autre élément métallique tel que l'aluminium.

On observe l'amélioration de la résistance à la rayure même si l'épaisseur
 30 de la couche de nitrure est relativement forte. Ainsi, l'épaisseur de cette couche peut être de l'ordre de 5 à 60 nm, de préférence de 10 à 40 nm.

Selon une caractéristique, le revêtement comprend au moins une couche fonctionnelle, à base de métal ou de nitrure métallique.

Le système de couche protégé selon l'invention peut assurer tout type de fonction, par exemple simple anti-reflet, mais de préférence contrôle solaire ou énergétique du type bas émissif utilisant au moins une couche fonctionnelle, notamment métallique, réfléchissant une partie du rayonnement du spectre solaire. La couche protectrice selon l'invention n'altère pas sensiblement les propriétés optiques du système ni sa résistance à la trempe ou au bombage.

Un tel système de couches protégé selon l'invention peut généralement comprendre la séquence de couche terminale diélectrique oxyde / nitrure de silicium / oxyde, notamment ZnO / Si₃N₄ / ZnO (où Si₃N₄ peut comprendre un élément additionnel tel que l'aluminium).

Avantageusement, la couche fonctionnelle est à base d'argent et fait partie d'un empilement de couches présentant la séquence suivante : Si₃N₄/ ZnO / Ag / ZnO / Si₃N₄ ou Si₃N₄/ ZnO / Ag / Si₃N₄/ ZnO / Ag / ZnO / Si₃N₄. Une couche métallique « bloqueur » telle qu'en Ti ou NiCr peut de plus être insérée au contact d'au moins une des couches fonctionnelles d'argent, en dessus et/ou en dessous de ces dernières.

L'invention est en particulier adaptée pour protéger un système de couche destiné à subir un traitement thermique tel qu'un bombage et/ou une trempe, mais aussi un assemblage feuilleté.

A cet égard, une couche de protection en oxyde de titane au moins partiellement nitrurée se révèle particulièrement avantageuse car elle ne provoque pas l'apparition de défauts optiques (piqûres, flou ...) dans l'empilement lors du traitement thermique, sans changer l'optique du produit après le traitement.

L'invention a également pour objet un vitrage incorporant au moins un substrat tel que décrit précédemment, notamment dans une configuration de vitrage multiple ou feuilleté.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de titane sur un système de couches à base d'argent de la structure suivante :

Verre/Si₃N₄:Al/ZnO:Al/Ti/Ag/ZnO:Al/Si₃N₄:Al/ ZnO:Al/Ti/Ag/ZnO:Al/ Si₃N₄:Al/TiO₂

Si₃N₄:Al signifie que le nitrure contient de l'aluminium. Il en est de même pour ZnO:Al.

Le tableau suivant récapitule les épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacune des couches :

	Epaisseur
Si ₃ N ₄ : Al	22 nm
ZnO : Al	8 nm
Ti	0,5 nm
Ag	8,7 nm
ZnO:Al	6 nm
Si ₃ N ₄ : Al	60 nm
ZnO : Al	10 nm
Ti	0,5 nm
Ag	10 nm
ZnO: Al	5 nm
Si ₃ N ₄ : Al	25 nm

5 Cet empilement est réalisé par une technique connue de pulvérisation cathodique sur le substrat qui défile dans une enceinte de pulvérisation devant des cathodes respectivement en Si dopé à l'aluminium dans une atmosphère contenant de l'azote, puis de Zn dopé à l'aluminium dans une atmosphère contenant de l'oxygène, puis de titane et d'argent dans une atmosphère inerte, à nouveau de Zn dans une atmosphère contenant de l'oxygène, et on répète la
10 séquence pour enfin défiler devant une cible de Si dans une atmosphère contenant de l'azote.

La couche protectrice en TiO₂ est déposée sur le nitrure de silicium à partir d'une cathode en oxyde de titane sous stoechiométrique TiO_x dans une atmosphère contenant de l'oxygène qui assure la conversion en oxyde
15 stoechiométrique. Les conditions sont choisies pour que l'épaisseur de TiO₂ soit de 1 nm.

On compare les propriétés de l'empilement avec un empilement de référence de la structure indiquée ci-dessus dans les tests suivants :

- Lavage en machine à laver (selon ASTM 2486) : on observe les
20 altérations de l'empilement de couches sous forme de délamination au niveau de la couche d'argent se propageant par cloquage. Ce test est

représentatif de la résistance au cisaillement du système de couches déposé sur le substrat.

- Résistance à la rayure ERICHSEN : on déplace une pointe chargée d'un poids sur le substrat à une vitesse donnée. On note le nombre de tours nécessaires à la pointe pour rayer visiblement l'empilement.

5

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 suivant.

		Référence pas de protection	Ex 1 Protection TiO_2 1nm
Machine à laver		Couches très dégradées	couches peu dégradées
ERICHSEN	charge 0,2 N	1 tour	9 tours
	charge 0,5 N	1 tour	3 tours

Tableau 1

Ces résultats montrent que la surcouche de TiO_2 améliore très nettement la résistance à la rayure de l'empilement, ainsi que sa résistance au cisaillement interne. On attribue cela à un effet de lubrification du nitrure de silicium par l'oxyde de titane.

10

Un résultat similaire est obtenu avec une surcouche déposée à partir d'une cible métallique de titane en atmosphère oxydante.

15

Exemple 2

Cet exemple concerne la protection de l'empilement décrit à l'exemple 1 mais avec une couche d'oxyde de titane nitruré TiO_xN_y .

20

Comme à l'exemple 1, la couche protectrice est déposée sur le nitrure de silicium à partir d'une cathode en oxyde de titane sous stoechiométrique TiO_x dans une atmosphère contenant de l'azote. Le cas échéant, le dépôt de cette dernière couche peut être effectué dans la même chambre, c'est-à-dire dans la même atmosphère, que le dépôt de nitrure de silicium.

On fait varier les conditions de dépôt pour que l'épaisseur de TiO_xN_y varie de 1 à 3 nm.

25

On évalue la résistance de l'empilement par :

- le test de la machine à laver,

- le test Erichsen de résistance à la rayure par indentation, avec une pointe Bosch en acier de forme cylindrique à bout hémisphérique de diamètre 0,75 mm
- ainsi que par un test Taber de résistance à l'abrasion. Dans ce dernier test, on soumet l'échantillon à un disque abrasif pendant un temps donné et on mesure en % la proportion de la surface du système de couches qui n'est pas arrachée.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2 ci-après.

Exemple 3

- 10 Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice d'oxynitride de titane TiO_xN_y de type différent de celui de l'exemple 2 sur un système de couches à base d'argent de la structure explicitée à l'exemple 1.

- 15 La différence par rapport à l'exemple 2 tient au fait que la couche protectrice est déposée par pulvérisation cathodique à partir d'une cible sous stœchiométrique de TiO_x dans une atmosphère contenant de l'azote et de l'oxygène.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2 ci-après.

Test		Réf- rence	Ex 2 Protection TiO_xN_y			Ex 3 Protection $TiO_2:N$		
			1nm	2nm	3nm	1nm	2nm	3nm
Machine à laver*		0	1	1	2	1	2	1
TABER (%)		66	63	69	76	79	78	77
ERICHSEN (tours)	charge 0,2 N	1	12	10	9	6	5	5
	charge 0,5 N	1	3	5	4	3	3	2

Tableau 2

* 0 = couches très dégradées	1 = couches moyennement dégradées	2 = couches peu dégradées
------------------------------	-----------------------------------	---------------------------

Ces résultats montrent que les deux couches de protection des exemples 3 et 4 améliorent sensiblement la résistance à la rayure et au cisaillement des empilements.

Exemple 4

Dans cet exemple, on applique une couche protectrice selon l'invention sur un système de couches à base d'argent pour obtenir la structure suivante :

5 Verre / Si_3N_4 / ZnO / Ti / Ag / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ti / Ag / ZnO / Si_3N_4 / TiO_2 .

Le substrat est en verre silico-sodo-calcique clair du type Planilux commercialisé par la société SAINT-GOBAIN GLASS.

Le tableau ci-après donne les valeurs en épaisseur des différentes couches minces de l'empilement :

	Epaisseur (nm)
Si_3N_4	20
ZnO	10
Ti	1,5
Ag	14
ZnO	10
Si_3N_4	73
ZnO	10
Ti	1,5
Ag	14
ZnO	10
Si_3N_4	22,5
TiO_2	0,5 à 2 nm

10

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de titane nitruré TiO_2 . La couche protectrice en TiO_2 est déposée sur le nitrure de silicium à partir d'une cathode en oxyde de titane sous stœchiométrique TiO_x dans une atmosphère contenant de l'oxygène et de l'azote.

15

On fait varier les conditions de dépôt pour que l'épaisseur de TiO_2 varie de 0,5 à 2 nm. Dans tous les cas, et même lorsque l'atmosphère de dépôt contient de l'oxygène, il n'a pas été observé d'augmentation de l'absorption lumineuse de l'empilement supérieure à 0,5% par rapport à l'empilement de référence sans surcouche de protection.

On évalue la résistance à la rayure au moyen du test Erichsen, avec une pointe de type Van Laar en acier, à bout sphérique de 0,5 mm de diamètre. On évalue la charge nécessaire pour l'apparition d'une rayure visible à l'œil.

En outre, le substrats est soumis à un traitement thermique à 620°C pendant 8 minutes, et l'on observe les évolutions optiques entre l'état non traité et l'état traité.

Les résultats sont consignés dans le tableau 3 ci-après.

Exemple 5

Dans cet exemple, on applique une couche protectrice selon l'invention sur un système de couches à base d'argent pour obtenir la structure suivante :

Verre / Si_3N_4 / ZnO / Ti / Ag / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ti / Ag / ZnO / Si_3N_4 / TiO_xN_y .

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de titane nitruré TiO_xN_y . La couche protectrice en TiO_xN_y est déposée sur le nitrure de silicium à partir d'une cathode en oxyde de titane sous stoechiométrique TiO_x dans une atmosphère contenant de l'azote.

On évalue comme à l'exemple 4 la résistance à la rayure au moyen du test Erichsen ainsi que les évolutions optiques à la trempe, et les résultats sont consignés dans le tableau 3 ci-après, où figurent aussi les résultats obtenus avec un produit de référence ne comprenant pas de couche d'oxyde superficielle.

Ex	Charge pour apparition de rayure	Evolutions optiques à la trempe
4	1,6 N	Léger flou – Rouge
5	3,5 N	Pas de variation de couleur
Référence	0,3 N	Pas de variation de couleur

Tableau 3

Il apparaît que la couche de protection selon l'invention augmente considérablement la résistance à la rayure de l'empilement de couches.

D'autre part, les évolutions optiques des substrats de l'exemple 5 restent limitées et du même ordre que le produit de référence, avec $\Delta E(T)$ autour de 3,

$\Delta E(R_{ext})$ autour de 2,9 , et $\Delta E(R_{int})$ autour de 2,7. Le substrat de l'exemple 4 manifeste un léger flou rouge après chauffage du substrat.

- 5 Il est apparu que, pour les couches déposées dans une atmosphère ne contenant pas d'oxygène , la qualité optique après chauffage est bonne, sans apparition de défaut. Par contre, lorsque l'atmosphère de dépôt de la couche d'oxyde de titane contient de l'oxygène, alors il apparaît un léger défaut sous forme d'un flou coloré.

Exemple 6

- 10 Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de zirconium ZrO_2 dans le système de couches à base d'argent suivant :

Verre / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4 / ZrO_2

- 15 Le tableau suivant récapitule les épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacune des couches :

	Epaisseur
Si_3N_4	25 nm
ZnO	10 nm
Ag	8,7 nm
Ti	0,5 nm
ZnO	21 nm
Si_3N_4	21 nm
ZrO_2	4 nm

- 20 On évalue comme à l'exemple 4 la résistance à la rayure au moyen du test Erichsen et à l'abrasion au moyen du test Taber, ainsi que les évolutions optiques à la trempe, et les résultats sont consignés dans le tableau 4 ci-après, où figurent aussi les résultats obtenus avec un produit de référence ne comprenant pas de couche d'oxyde superficielle.

Ex	Charge pour apparition de rayure	TABER (% couche non abrasée)	Evolutions optiques à la trempe		
			$\Delta E(T)$	$\Delta E(R_{ext})$	$\Delta E(R_{int})$
6	2 N	77	1,0	2,3	3,5
Réf.	0,1 N	63	0,9	1,7	2,4

Tableau 4

- On constate que la résistance à la rayure est considérablement augmentée avec la couche protectrice de ZrO_2 , et la résistance à l'abrasion est également améliorée, alors que les évolutions optiques des substrats de l'exemple 6 restent limitées et du même ordre que le produit de référence.

Exemple 7

- Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de mixte de zinc et d'étain dopé à l'antimoine $ZnSnSbO_x$ dans le système de couches à base d'argent suivant :

Verre / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4 / $ZnSnSbO_x$

Le tableau suivant récapitule les épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacune des couches :

	Epaisseur
Si_3N_4	25 nm
ZnO	10 nm
Ag	10 nm
Ti	0,5 nm
ZnO	21 nm
Si_3N_4	21 nm
$ZnSnSbO_x$	5 nm

- On évalue comme à l'exemple 6 la résistance à la rayure au moyen du test Erichsen et à l'abrasion au moyen du test Taber, ainsi que les évolutions optiques à la trempe, et les résultats sont consignés dans le tableau 5 ci-après, où figurent aussi les résultats obtenus avec un produit de référence ne comprenant pas de couche d'oxyde superficielle.

Ex	Charge pour apparition de rayure	TABER (% couche non abrasée)	Evolutions optiques à la trempe		
			$\Delta E(T)$	$\Delta E(R_{ext})$	$\Delta E(R_{int})$
7	4 N	80	1,4	3,4	4,4
Réf.	0,1 N	63	0,9	1,7	2,4

Tableau 5

On constate que la résistance à la rayure est considérablement augmentée avec la couche protectrice de $ZnSnSbO_x$, et la résistance à l'abrasion est également améliorée, alors que les évolutions optiques des substrats de l'exemple

5 7 restent globalement acceptables.

REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment du type verrier, qui comporte un revêtement comprenant au moins une couche à base de nitrure, carbonitrure, oxynitrure ou oxycarbonitrure de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux, surmontée d'une couche de couverture, **caractérisé en ce que** la couche de couverture est une couche de protection mécanique à base d'oxyde, éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou nitruré.
2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche protectrice d'oxyde comprend avantageusement au moins un élément choisi parmi Ti, Zn, Sn, Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf.
3. Substrat selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde de titane, éventuellement nitruré, comprenant éventuellement un autre métal tel que l'aluminium (composés de formule $TiM_xO_yN_z$ où x et z peuvent être nuls).
4. Substrat selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** l'oxyde de titane est choisi parmi TiO_2 , TiO_x où $1 \leq x \leq 2$, ou TiO_xN_y où $1 \leq x \leq 2$ et $0,5 \leq y \leq 1$.
5. Substrat selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde contenant au moins du zinc et éventuellement au moins un autre élément, éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou éventuellement nitruré.
6. Substrat selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'oxyde est un oxyde mixte à base de zinc et d'un autre métal, notamment à base de zinc et d'étain ($ZnSnO_x$) ou de zinc et de titane ($ZnTiO_x$) ou de zinc et de zirconium ($ZnZrO_x$), éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf et Ta.
7. Substrat selon l'une des revendication 2 à 6, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde contenant au moins du zirconium, notamment un oxyde mixte à base de Zr, comprenant éventuellement un autre métal, et éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zn, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant

REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment du type verrier, qui comporte un revêtement comprenant au moins une couche à base de nitrure, carbonitrure, oxynitrure ou oxycarbonitrure de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux, surmontée d'une couche de couverture, **caractérisé en ce que** la couche de couverture est une couche de protection mécanique à base d'oxyde, éventuellement nitruré.
2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit oxyde est sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène.
3. Substrat selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** la couche protectrice d'oxyde comprend avantageusement au moins un élément choisi parmi Ti, Zn, Sn, Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf.
4. Substrat selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde de titane, éventuellement nitruré, comprenant éventuellement un autre métal tel que l'aluminium (composés de formule $TiM_xO_yN_z$ où x et z peuvent être nuls).
5. Substrat selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'oxyde de titane est choisi parmi TiO_2 , TiO_x où $1 \leq x \leq 2$, ou TiO_xN_y où $1 \leq x \leq 2$ et $0,5 \leq y \leq 1$.
6. Substrat selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde contenant au moins du zinc et éventuellement au moins un autre élément, éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant éventuellement nitruré.
7. Substrat selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** ledit oxyde est sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène.
8. Substrat selon la revendication 6 ou la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'oxyde est un oxyde mixte à base de zinc et d'un autre métal, notamment à base de zinc et d'étain ($ZnSnO_x$) ou de zinc et de titane ($ZnTiO_x$) ou de zinc et de zirconium ($ZnZrO_x$), éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf et Ta.

éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou éventuellement nitruré.

8. Substrat selon l'une des revendications 2 à 7 **caractérisé en ce que** la couche de couverture de protection mécanique une superposition de couches d'oxydes, telle que notamment un ensemble de couches ZnO/TiO_2 , $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$, $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$, $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z/\text{TiO}_2$.

9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche d'oxyde a une épaisseur de l'ordre de 15 nm ou moins, de préférence inférieure ou égale à 10 nm.

10. 10. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les couches de nitrure de silicium peuvent renfermer en outre au moins un autre élément métallique tel que l'aluminium.

11. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou chaque couche de nitrure a une épaisseur de l'ordre de 5 à 60 nm.

12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement a une fonction anti-reflet, ou de contrôle solaire ou énergétique du type bas émissif utilisant au moins une couche fonctionnelle, notamment métallique, réfléchissant une partie du rayonnement du spectre solaire.

13. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins une couche fonctionnelle métallique ou à base de nitrure métallique.

14. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement comprend la séquence terminale diélectrique oxyde / nitrure de silicium / oxyde, notamment $\text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4 / \text{ZnO}$.

15. Substrat selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** l'empilement de couches présente la séquence suivante:

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{oxyde}$

ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{oxyde}$

avec éventuellement une couche de blocage métallique au contact d'au moins une des couches d'argent.

16. Substrat selon l'une des revendications 12 à 15, **caractérisé en ce que** le revêtement conserve sensiblement ses propriétés notamment optiques après un traitement thermique.

9. Substrat selon l'une des revendication 3 à 8, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde contenant au moins du zirconium, notamment un oxyde mixte à base de Zr, comprenant éventuellement un autre métal, et éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi
5 parmi Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zn, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant éventuellement nitruré.

10. Substrat selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** ledit oxyde est sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène.

11. Substrat selon l'une des revendications 2 à 10 **caractérisé en ce**
10 **que** la couche de couverture de protection mécanique est constituée d'une superposition de couches d'oxydes, telle que notamment un ensemble de couches

- ZnO/TiO₂,
- Oxyde mixte à base de Zn et Sn dopé Sb / TiO₂,
- Oxyde mixte à base de Zn et Sn dopé Al / TiO₂,
- 15 - Oxyde mixte à base de Zn et Zr / TiO₂.

12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche d'oxyde a une épaisseur de l'ordre de 15 nm ou moins, de préférence inférieure ou égale à 10 nm.

13. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en**
20 **ce que** la ou les couches de nitrure de silicium peuvent renfermer en outre au moins un autre élément métallique tel que l'aluminium.

14. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou chaque couche de nitrure a une épaisseur de l'ordre de 5 à 60 nm.

15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en**
25 **ce que** le revêtement a une fonction anti-reflet, ou de contrôle solaire ou énergétique du type bas émissif utilisant au moins une couche fonctionnelle, notamment métallique, réfléchissant une partie du rayonnement du spectre solaire.

16. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en**
30 **ce qu'il** comprend au moins une couche fonctionnelle métallique ou à base de nitrure métallique.

17. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement comprend la séquence terminale diélectrique oxyde / nitrure de silicium / oxyde , notamment ZnO / Si₃N₄ / ZnO.

17. Vitrage incorporant au moins un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, notamment dans une configuration de vitrage multiple ou feuilleté.

5 18. Procédé pour améliorer la résistance mécanique d'un substrat transparent, notamment verrier, qui comporte un revêtement de couches comprenant au moins une couche diélectrique à base de nitrure, carbonitrure, oxynitrure ou oxycarbonitrure de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux, **caractérisé en ce que** l'on dépose sur au moins une couche diélectrique
10 une couche à base d'oxyde, éventuellement sous-stoechiométrique en oxygène et/ou nitrure.

19. Utilisation d'un revêtement à base d'oxyde, éventuellement sous-stoechiométrique en oxygène et/ou nitrure pour améliorer la résistance mécanique d'un substrat transparent, notamment verrier, qui comporte un revêtement de couches comprenant au moins une couche à base de nitrure, carbonitrure,
15 oxynitrure ou oxycarbonitrure de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux.

18. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement de couches présente la séquence suivante:

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$

ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$

5 avec éventuellement une couche de blocage métallique au contact d'au moins une des couches d'argent.

19. Substrat selon l'une des revendications 15 à 18, **caractérisé en ce que** le revêtement conserve sensiblement ses propriétés notamment optiques après un traitement thermique.

10 20. Vitrage incorporant au moins un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, notamment dans une configuration de vitrage multiple ou feuilleté.

21. Procédé pour améliorer la résistance mécanique d'un substrat transparent, notamment verrier, qui comporte un revêtement de couches
15 comprenant au moins une couche diélectrique à base de nitrure, carbonitrure, oxynitrure ou oxycarbonitrure de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux, **caractérisé en ce que** l'on dépose sur au moins une couche diélectrique une couche à base d'oxyde, éventuellement nitruré.

20 22. Procédé selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** ledit oxyde est sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène.

23. Utilisation d'un revêtement à base d'oxyde, éventuellement nitruré pour améliorer la résistance mécanique d'un substrat transparent, notamment verrier, qui comporte un revêtement de couches comprenant au moins une couche
25 à base de nitrure, carbonitrure, oxynitrure ou oxycarbonitrure de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux.

24. Utilisation selon la revendication 23, **caractérisée en ce que** ledit oxyde est sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène.

DÉPARTEMENT DES BREVETS


26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		VJ2 2003046 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03/07750	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN REVETEMENT AVEC PROPRIETES DE RESISTANCE MECANIQUE.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE "Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SCHICHT	
Prénoms		Heinz	
Adresse	Rue	FLACHGLAS TORGAU - Repitzer Weg 1- ALLEMAGNE	
	Code postal et ville	04860	TORGAU
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		COUSTET	
Prénoms		Valérie	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE - 39 Quai Lucien Lefranc - FRANCE	
	Code postal et ville	93303	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		NADAUD	
Prénoms		Nicolas	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE - 39 Quai Lucien Lefranc - FRANCE	
	Code postal et ville	93303	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 04/02/2004 Vincent JAMET Pouvoir N°422-5/S.006			



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		VJ2 2003046 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03/07750	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN REVETEMENT AVEC PROPRIETES DE RESISTANCE MECANIQUE.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE "Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BELLIOT	
Prénoms		Sylvain	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE - 39 Quai Lucien Lefranc - FRANCE	
	Code postal et ville	93303	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 04/02/2004 Vincent JAMET Pouvoir N°422-5/S.006			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT/FR2004/001621



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.